EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

2002208430

PUBLICATION DATE

26-07-02

APPLICATION DATE

10-01-01

APPLICATION NUMBER

2001003010

図 1

APPLICANT: RIKOGAKU SHINKOKAI;

INVENTOR: KATO YUKITAKA;

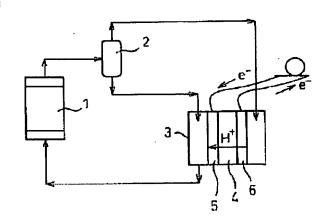
INT.CL.

H01M 8/18 H01M 8/00 H01M 8/04

TITLE

: FUEL CELL POWER GENERATING

SYSTEM



ABSTRACT :

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a fuel cell system which can continuously generate electric power in a closed system using hydrogen repeatedly without the need to supply hydrogen newly.

SOLUTION: The fuel cell power generating system consists of (a) a dehydrogenation reactor which generates dehydrogenating compound and hydrogen by dehydrogenating a dehydrogenated compound; (b) a hydrogen separator which separates the generated dehydrogenating compound and hydrogen; and (c) a fuel cell which contains an anode electrode supplied with hydrogen, electrolyte, and a cathode electrode supplied with a dehydrogenating compound, and also generates electric power, as well as generates dehydrogenated compound from the dehydrogenating compound and hydrogen by a dehydrogenating compound hydrogenation reaction.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2002-208430 (P2002-208430A)

(43)公開日 平成14年7月26日(2002.7.26)

| (51) Int.Cl.7 | | 識別記号 | FΙ | | ī | ·~マコ~ド(参考) |
|---------------|------|------|------|------|---|------------|
| H 0 1 M | 8/18 | | H01M | 8/18 | | 5H026 |
| | 8/00 | | | 8/00 | Z | 5 H O 2 7 |
| | 8/04 | | | 8/04 | Ĵ | |

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 6 頁)

| (21)出願番号 | 特顯2001-3010(P2001-3010) | (71)出願人 899000013 |
|----------|-------------------------|-------------------------------|
| | | 財団法人理工学振興会 |
| (22)出顧日 | 平成13年1月10日(2001.1.10) | 東京都目黒区大岡山2-12-1 |
| | | (72)発明者 加藤 之貴 |
| | | 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業 |
| | | 大学内 |
| | | (74)代理人 100077517 |
| | | 弁理士 石田 敬 (外4名) |
| | | Fターム(参考) 5H026 AA08 AA09 EE17 |
| | | |
| | | 5H027 AA08 BA13 BA16 DD05 |
| | | · |
| | | |
| | | |

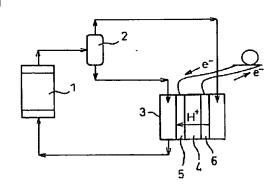
(54)【発明の名称】 燃料電池発電システム

(57)【要約】

【課題】 水素を閉鎖系で繰り返し使用し得、新たな水 素を供給しないで連続的な発電が可能な燃料電池システ ムを提供する。

【解決手段】 (a)被脱水素化合物を脱水素して脱水素化合物および水素を生成する脱水素反応器;(b)生成した脱水素化合物および水素を分離する水素分離器;ならびに(c)水素を供給されるアノード極、電解質、ならびに脱水素化合物を供給されるカソード極を含み、電力を発生するとともに、脱水素化合物水素化反応により脱水素化合物および水素から被脱水素化合物を生成する燃料電池、より構成されてなる燃料電池発電システム。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)被脱水素化合物を脱水素して脱水 紫化合物および水素を生成する脱水素反応器:(b)生 成した脱水素化合物および水素を分離する水素分離器: ならびに(c)水索を供給されるアノード極、電解質、 ならびに脱水素化合物を供給されるカソード極を含み、 電力を発生するとともに、脱水素化合物水素化反応によ り脱水素化合物および水素から被脱水素化合物を生成す る燃料電池、より構成されてなる燃料電池発電システ

【請求項2】 被脱水素化合物を脱水素して脱水素化合 物および水素を生成させ、ついで生成した脱水素化合物 および水素を分離し、分離した脱水素化合物および水素 をそれぞれ燃料電池のカソード極およびアノード極に供 給し、電力を発生させるとともに、脱水素化合物水素化 反応により脱水素化合物および水素から被脱水素化合物 を生成させ、これを前記の被脱水素化合物の脱水素に供 することを特徴とする燃料電池発電方法。

【請求項3】 (a)シクロヘキサンを脱水素してベン ゼンおよび水素を生成するシクロヘキサン脱水素反応 器;(b)生成したベンゼンおよび水素を分離する水素 分離器:ならびに(c)水素を供給されるアノード極、 電解質、ならびにベンゼンを供給されるカソード極を含 み、電力を発生するとともに、ベンゼン水素化反応によ りベンゼンおよび水素からシクロヘキサンを生成する燃 料電池、より構成されてなる燃料電池発電システム。

【請求項4】 シクロヘキサンを脱水索してベンゼンお よび水素を生成させ、ついで生成したベンゼンおよび水 素を分離し、分離したベンゼンおよび水素をそれぞれ燃 料電池のカソード極およびアノード極に供給し、電力を 30 発生させるとともに、ベンゼン水素化反応によりベンゼ ンおよび水素からシクロヘキサンを生成させ、これを前 記のシクロヘキサン脱水素に供することを特徴とする燃 料電池発電方法。

【請求項5】 (a) イソプロパノールを脱水素してア セトンおよび水素を生成する脱水素反応器; (b)生成 したアセトンおよび水素を分離する水素分離器;ならび に(c)水素を供給されるアノード極、電解質、ならび にアセトンを供給されるカソード極を含み、電力を発生 するとともに、アセトン水素化反応によりアセトンおよ 40 び水素からイソプロパノールを生成する燃料電池、より 構成されてなる燃料電池発電システム。

【請求項6】 イソプロパノールを脱水索してアセトン および水素を生成させ、ついで生成したアセトンおよび 水素を分離し、分離したアセトンおよび水素をそれぞれ 燃料電池のカソード極およびアノード極に供給し、電力 を発生させるとともに、アセトン水素化反応によりアセ トンおよび水素からイソプロパノールを生成させ、これ を前記のイソプロパノール脱水素に供することを特徴と する燃料電池発電方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、燃料発電システム および燃料電池発電方法に関する。

[0002]

【従来の技術】燃料電池は、発電効率が高く、地球環境 の観点からも優れているため、種々の用途に使用できる 将来有望な発電システムとして期待されている。この燃 料電池は,天然ガス、メタノール、石炭などの燃料を改 質して得られる水素と、空気中の酸素から電気エネルギ ーを得るものであり、電池自体は省エネルギー性が高 61

[0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、燃料電 池では、連続的に電池に水索を供給する必要があり、こ のためのエネルギーの低減が望まれている。そこで、本 発明者は水素を閉鎖系で繰り返し使用し得、新たな水素 を供給しないで連続的な発電が可能な燃料電池を得るべ く種々検討を行い、本発明に到達した。

20 [0004]

> 【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨 は、(a)被脱水素化合物を脱水素して脱水素化合物お よび水素を生成する脱水素反応器;(b)生成した脱水 素化合物および水素を分離する水素分離器;ならびに (c) 水素を供給されるアノード極、電解質、ならびに 脱水素化合物を供給されるカソード極を含み、電力を発 生するとともに、脱水素化合物水素化反応により脱水素 化合物および水素から被脱水素化合物を生成する燃料電 池、より構成されてなる燃料電池発電システム、さらに は被脱水素化合物を脱水素して脱水素化合物および水素 を生成させ、ついで生成した脱水素化合物および水素を 分離し、分離した脱水素化合物および水素をそれぞれ燃 料電池のカソード極およびアノード極に供給し、電力を 発生させるとともに、脱水素化合物水素化反応により脱 水素化合物および水素から被脱水素化合物を生成させ、 とれを前記の被脱水素化合物の脱水素に供することを特 徴とする燃料電池発電方法、にある。

【0005】本発明の燃料電池発電システムは、このよ うな構成をとることにより水素燃料を連続的に供給する ことなく、閉鎖系で燃料電池を駆動し、消費した水素は 比較的低温の熱のみにより連続的に再生されるので、再 発電が可能である。このシステムは省エネルギー性、環 境性の高い燃料電池発電システムを提供する。本発明に おいて、上記の被脱水素化合物としてはシクロヘキサ ン、イソプロパノール等が好適に使用されうる。すなわ ち、本発明燃料電池発電システムの第1の好適な態様 は、(a)シクロヘキサンを脱水素してベンゼンおよび 水素を生成するシクロヘキサン脱水素反応器;(b)生 成したベンゼンおよび水素を分離する水素分離器:なら 50 びに(c)水素を供給されるアノード極、電解質、なら

2

びにベンゼンを供給されるカソード極を含み、電力を発 生するとともに、ベンゼン水素化反応によりベンゼンお よび水素からシクロヘキサンを生成する燃料電池、より 構成されてなる燃料電池発電システムを要旨とする。

【0006】さらに本発明燃料電池発電システムの第2 の好適な態様は、(a)イソプロパノールを脱水素して アセトンおよび水素を生成する脱水素反応器:(b)生 成したアセトンおよび水素を分離する水素分離器;なら びに(c)水素を供給されるアノード極、電解質、なら 生するとともに、アセトン水素化反応によりアセトンお よび水素からイソプロパノールを生成する燃料電池、よ り構成されてなる燃料電池発電システムを要旨とする。 [0007]

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面とともに詳細 に説明する。図1は、本発明の燃料電池発電システムに ついて第1の好適な態様(シクロヘキサン/ベンゼン/ 水素系)の一例を模式的に示す。さらに、図2は、図1 における燃料電池部分の詳細を示す。本発明の燃料電池 発電システムは、シクロヘキサン脱水素反応器(1)、 水素分離器(2)および燃料電池(3)で構成される。 シクロヘキサンが、白金、パラジウム、ニッケル等の金 属触媒もしくは酸化クロム、アルミナ等の酸化物触媒、 等の脱水素触媒を有する脱水素反応器(1)に導入さ れ、約300℃で吸熱分解されてベンゼンおよび水素を 生成する(c6 H12→c6H6+3H2)。ついで、生成した ベンゼンおよび水素は水素分離器(2)に導入され、ベ ンゼンと水素に分離される。水素分離器(2)は、凝縮 器であり、冷却温度は好適には約30℃である。分離さ れたベンゼンは燃料電池(3)のカソード極側(通常の 30 燃料電池の空気極側に対応する)に、そして水素はアノ ード極側(通常の燃料電池の燃料極側に対応する)に供 給される。燃料電池(3)は、カソード極、電解質層 (4) およびアノード極を含み、カソード極およびアノ ード極はそれぞれカソード極触媒層(5)およびアノー ド極触媒層(6)を電解質側に有する。これらの触媒層 はいずれも触媒としての白金担持活性炭および撥水材と してのPTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 膜により構 成されている。電解質層(4)にはリン酸含浸炭化ケイ 素が用いられ、電解質のリン酸としてポリリン酸が用い 40 られている。アノード極側に導入された水素は、アノー ド触媒表面で電離する(H2→2 H++2 e-)。電子e - は外部回路を流れ、電力が発生する。一方、水素イオ

ンH+ (プロトン) は電解質内を移動してカソード極に 到達する。このカソード極では、約100℃でベンゼン がプロトンおよび電子と結合し、ベンゼン水素化反応が 発熱的に進行してシクロヘキサンが生成する。

 $[0\ 0\ 0\ 8\]\ C6H6+6\ H++6\ e+\rightarrow C6H12$

生成したシクロヘキサンは、再度脱水素反応器(1)に 導入され上述のように約300℃でベンゼンと水素に分 解され、ついで水素分離器(2)および燃料電池(3) に循環し発電に供される。上述の態様においては、他の びにアセトンを供給されるカソード極を含み、電力を発 10 酸に比べて著しく蒸気圧が低いリン酸が電解質として使 用されているが、固体高分子電解質、安定化ジルコニア 等の固体電解質等も使用しうる。カソード極触媒および アノード極触媒も上記のものに限定されず、公知のもの を使用しうる。

> 【0009】上記のシクロヘキサン脱水素反応に必要な 約300℃の熱は、エンジン類の排熱を利用することができ る。たとえば、従来のコジェネレーションシステムで用 いられる、ガスエンジン、ディーゼルエンジン、燃料電 池,マイクロガスタービン等から発生する排気熱と同じ 温度レベルであり、これらの排気熱を本発明の発電シス 20 テムに利用しうる。一方,発電時には、上記のように約1 00℃の温熱も同時生成するので、この熱を別途、暖房も しくは冷房の熱源として有効に利用しうる。

【0010】図3は、プロセスシミュレータープログラ

ム「ASPEN PLUS verl0.0」を用いて熱駆動システ ムとしての本発明発電システムの操業条件を検討した際 のフローを示す。図3において、本発明の再生型燃料電 池発電システムは、流路(14)で始まり水素分離器 (2)、燃料電池(3)およびシクロヘキサン脱水素反 応器(1)を経て流路(34)から流路(14)に戻り 再循環するものである。上記の水素分離器として凝縮器 が用いられ、大気圧、100kPaで操作される。この 条件下で反応原料が反応して平衡組成に達するまで反応 するとして熱力学的性能を評価した。流路(11)は流 路(14)での流れ込み条件の初期値を設定するための ものであり、検討に影響を与えない。水素分離器(2) では入力条件に対し気液分離量を熱力学的に求めてい る。燃料電池(3)、脱水素反応器(1)は各入力条件 に関して化学反応平衡量および気液平衡量を同時に求め ている。その結果を表1に示す。

[0011]

【表1】

喪1

6

| | | | | | | | | | _ | | | |
|--------------|------------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|--------|----------|----------|--------|----------|
| 熟および物質収支 | | | | | | | | | | | | |
| ストリーム | | 11 | 14 | 15 | 16 | 17 | 22 | 23 | 24 | 32 | 33 | 34 |
| 温度 | С | 200. 0 | 300. 0 | 30. 0 | 30.0 | 30. 0 | 100.0 | | 100. 0 | 300. 0 | | 300.0 |
| 圧力 | BAR | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1,000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1. 000 | 1.000 |
| 蒸気分 率 | | 1.000 | 1. 000 | 1.000 | 0.000 | 0.777 | 1.000 | | 1, 000 | 1.000 | | 1.000 |
| モル流量 | KOMOL ZHER | 3, 000 | 5. 719 | 4, 444 | 1. 275 | 5. 719 | 2.005 | 0.000 | 2.005 | 5. 719 | 0. 000 | 5. 719 |
| 質量流量 | KQ.∕HR | 164. 291 | 164. 564 | 64. 679 | 99. 885 | 164. 564 | 164. 566 | 0.000 | 164. 566 | 164. 571 | 0. 000 | 184. 571 |
| 容積流量 | CUM/HR | 117. 415 | 272. 420 | 111. 841 | 0. 116 | 112. 057 | 60. 680 | 0, 000 | 60. 680 | 272. 426 | 0.000 | 272. 426 |
| エンタルピー | MMKCAL /HR | 0.002 | 0. 058 | 0. 012 | 0, 013 | 0. 025 | -0.022 | | -0.022 | 0.058 | | 0.058 |
| ベンゼン | KMOL/HR | 1.000 | 1. 904 | 0. 682 | 1, 222 | 1. 904 | 0.666 | | 0. 666 | 1. 904 | | 1. 904 |
| 水素 | KOMOL_/HR | 1.000 | 3, 716 | 3. 716 | trape | 3. 716 | 0.001 | | 0. 001 | 3. 716 | | 3. 716 |
| シクロヘキサン | KNOL/HR | 1.000 | 0.099 | 0. 048 | 0. 053 | 0. 099 | 1. 337 | | 1. 337 | 0.099 | | 0.099 |

この結果、たとえば、シクロヘキサン脱水素反応は約3 00℃、燃料電池内の水素化反応は約100℃で可逆的 であることがわかる。

【0012】この燃料電池発電システムは、上述のとお り水素燃料を連続的に供給することなく、閉鎖系で燃料 電池を駆動し、消費した水素は約300℃の熱のみにより 連続的に再生されるので、省エネルギー性、環境性の高 い燃料電池発電システムを提供する。さらに本発明にお いては、シクロヘキサンを脱水素してベンゼンおよび水 素を生成させ、ついで生成したベンゼンおよび水素を分 離し、分離したベンゼンおよび水素をそれぞれ燃料電池 のカソード極およびアノード極に供給し、電力を発生さ*30

イソプロパノール脱水素反応(右方向)が吸熱反応、そ してアセトン水素化反応(左方向)が発熱反応である。 燃料電池としてこの反応系を用いると、概ね100℃前 後でアセトン水素化反応により発電し、200℃前後で イソプロパノール吸熱分解による水素再生が可能な再生 型燃料電池システムを形成しうる。

【0015】アノード電極側には水素が、そしてカソー ド側にはアセトンが供給される。アノード電極において は、上述のような水素の電離反応が起こり、発生した電 40 子を外部回路に導通するととで発電が行われる。一方、 カソード電極においては、アセトン水素化反応が進行す

 $C3H6O(g) + 2H+ + 2e - \rightarrow C3H7OH(g)$ (2)生成したイソプロパノールは、200℃前後で再度脱水 索すると、水索が再生する。この水索を再度燃料電池に 循環することで連続的な発電が可能となる。したがっ て、脱水素反応器への200℃の吸熱反応熱の供給、お よび水累化が行われる燃料電池部で発生する100℃の 水素化熱の除熱で燃料電池システムを連続的に運転する 50 と、イソプロパノール量はOkmol/hrとなる。1

* せるとともに、ベンゼン水素化反応によりベンゼンおよ び水素からシクロヘキサンを生成させ、これを前記のシ に進行し、との際の分離器(2)の冷却温度は約30°C 20 クロヘキサン脱水素に供する燃料電池発電方法を提供す るものであることは上記のとおりである。

> 【0013】次に、本発明燃料電池発電システムの第2 の好適な態様 (イソプロパノール/アセトン/水素系) について説明する。この場合、第1の好適な態様とシク ロヘキサン/ベンゼン/水素系がイソプロパノール/ア セトン/水素系にかわり反応温度が異なるが、基本的に 燃料電池構成は同様である。すなわち、反応式は次のと おりである。

[0014]

(1) C3H7OH(g) \rightarrow C3H6O(g) + H2(g) Δ H= + 55KJ/m o 1

> ことができる。本発明は、このような燃料電池システム を提供するとともに、イソプロパノールを脱水素してア セトンおよび水素を生成させ、ついで生成したアセトン および水素を分離し、分離したアセトンおよび水素をそ れぞれ燃料電池のカソード極およびアノード極に供給 し、電力を発生させるとともに、アセトン水素化反応に よりアセトンおよび水素からイソプロパノールを生成さ せ、これを前配のイソプロパノール脱水素に供する燃料 電池発電方法を提供するものであることは上記より明ら かであろう。

> 【0016】図4はこの反応温度域を示すために反応式 (1)の反応平衡関係を示す。図1において、横軸は反 応温度、縦軸はイソブロパノールの反応平衡量を示す。 パラメーターは反応圧力であり、ここでは初期にイソブ ロパノール、アセトン、水索をそれぞれ1kmo1/h r装入するとして計算されている。すなわち、アセトン 水素化が完全に進むと、イソプロパノール重は2kmo 1/hrになり、イソプロパノール脱水索が完全に進む

00℃前後ではイソプロパノール量が1.6前後と高い。したがって、この温度域でアセトン水素化反応が良好に進行するので発電が可能である。200℃前後では、イソプロパノール量は0.4程度と低い。すなわち、この温度域では、イソプロパノール脱水素反応が良好に進行することを示しているので、水素の再生が可能である。

【0017】以上のとおり、本発明は水素を閉鎖系で繰り返し使用し得、新たな水素を供給しないで連続的な発電が可能な燃料電池システムならびに燃料電池発電方法 10を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池発電システムの好適な1態様を模式的に示す図である。

*【図2】図1における燃料電池部分の詳細を示す図である。

【図3】本発明の燃料電池発電システムにおける反応平 衡計算を行うためのフローを示す図である。

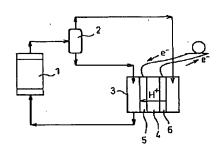
【図4】本発明の燃料電池発電システムの1態様における反応平衡関係を示す図である。

【符号の説明】

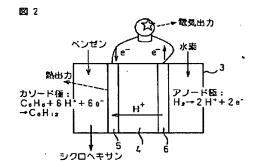
- 1…脱水素反応器
- 2…水素分離器
- LO 3…燃料電池
 - 4…電解質層
 - 5…カソード極触媒層
 - 6…アノード極触媒層

【図1】

図 1



[図2]



【図3】

52 3

